

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) **N° de publication :**  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction.)

**2.079.785**

(21) **N° d'enregistrement national :**  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

**70.05024**

## ⑯ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 12 février 1970, à 16 h 27 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 18 octobre 1971.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 45 du 12-11-1971.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) .. **C 08 g 20/00//D 01 d 5/00; D 01 f 7/00.**

(71) Déposant : SOCIÉTÉ RHODIACETA, résidant en France.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

(54) Nouveau procédé d'obtention de fibres brillantes à base de polyamides-imides et fibres ainsi obtenues.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

L'invention concerne un procédé d'obtention de fibres thermostables brillantes par filature humide de polyamides-imides, et les fibres ainsi obtenues.

Il est connu de fabriquer des filaments thermostables par filature à sec de polyamides-imides, mais dans ce procédé l'élimination du solvant est assez difficile.

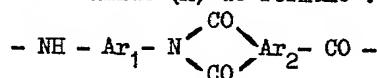
On peut également fabriquer des filaments thermostables par filature humide de polyamides-imides, mais les filaments obtenus sont poreux et très mats.

Par ailleurs, il est connu par le brevet français 1 548 029 d'introduire dans la chaîne des polyamides aromatiques, des chaînons porteurs de groupements sulfoniques pour leur apporter une affinité pour les colorants basiques.

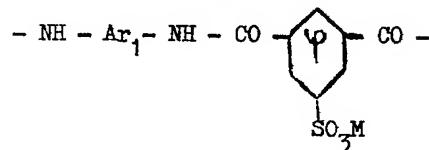
Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention à la réalisation de laquelle ont participé Messieurs François BUISSON et Jean Paul GRESTEAU, un nouveau procédé d'obtention de fibres thermostables brillantes en polyamides-imides caractérisé en ce que:

15 1) on extrude une solution dans la N-méthylpyrrolidone d'un polymère comportant :

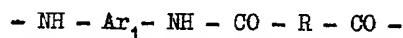
- des enchaînements amide-imide (A) de formule :



- des enchaînements amide (B) de formule :



20 - et éventuellement des enchaînements amide (C) de formule :



dans lesquelles :

$\text{Ar}_1$  représente un radical aromatique divalent éventuellement avec une faible proportion de radicaux aliphatiques ou cycloaliphatiques

25  $\text{Ar}_2$  représente un radical aromatique trivalent

R représente un radical divalent, aromatique, aliphatique, cycloaliphatique ou aryl-aliphatique et

M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux

30 - les enchaînements (B) représentant au moins 3 % du nombre total des enchaînements A, B et C,

dans un bain coagulant aqueux contenant 30 à 75 % en poids de N-méthylpyrrolidone

2) on étire dans l'air à un taux d'au moins 1,5 X les filaments ainsi obtenus

3) on les lave pour éliminer la N-méthylpyrrolidone

4) et on les sèche par des moyens connus.

.../....

De tels polymères que, pour plus de clarté dans la suite de la description on désignera par "polyamides-imides sulfonés" peuvent être obtenus par réaction, en proportion sensiblement stoechiométriques dans un solvant organique polaire anhydre d'au moins un diisocyanate aromatique avec un réactif acide comprenant au moins 5 un anhydride-acide aromatique, un dicarboxy-3,5 benzène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux en quantité d'au moins 3 % en moles, de préférence 3 à 10 % en moles par rapport à l'ensemble des moles du réactif acide et éventuellement au moins 10 un diacide aromatique, aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique, dans des conditions opératoires identiques à celles décrites dans la demande de brevet français déposée le 30.12.68 sous le n° PV 181 948.

Parmi les diisocyanates utilisables pour l'obtention de ces polymères on peut citer particulièrement les diisocyanates monocycliques tels que les toluylène diisocyanates et les diisocyanates bicycliques, de préférence symétriques, tels que 15 le diisocyanatodiphénylméthane, le diisocyanatodiphénylpropane, le diisocyanatodi-phénylethère.

Eventuellement, on peut ajouter au diisocyanate aromatique, un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique, en proportions mineures, en vue d'améliorer certaines propriétés telles que solubilité du produit fini, souplesse et élasticité des articles conformés.

20 Comme anhydride-acide, on utilise de préférence l'anhydride trimellique.

Parmi les diacides, on utilise de préférence l'acide téraphthalique, l'acide isophthalique, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide succinique, les proportions du diacide dans le mélange étant généralement comprises entre 5 et 95 moles % de préférence 20 à 80 moles % par rapport à l'ensemble des moles du réactif acide.

25 Les copolyamides-imides sulfonés peuvent éventuellement être obtenus par réaction, en proportions sensiblement stoechiométriques, en milieu solvant organique polaire, d'une diamine sur un réactif comprenant au moins un composé comportant une fonction chlorure d'acide et une fonction anhydride, un dichlorure de dicarboxy-3,5 benzène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux et éventuellement au moins un dichlorure 30 d'un diacide carboxylique pouvant être aromatique, aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

Parmi les solvants organiques polaires utilisables, on peut citer le diméthyl-formamide, le diméthylacétamide, l'hexaméthyl-phosphoryltriamide, la tétraméthylènesulfone et de préférence la N-méthylpyrrolidone.

35 Suivant le procédé et le solvant utilisés pour la préparation du polymère, on peut soit utiliser directement la solution de polyamide-imide sulfoné telle qu'obtenue, soit séparer d'abord le polymère qui est ensuite remis en solution dans la N-méthylpyrrolidone pour être extrudé, de manière à éliminer les sous-produits qui se forment au cours de la polycondensation.

.../....

Les polyamides-imides sulfonés utilisables selon l'invention doivent présenter une viscosité inhérente supérieure à 0,5 et de préférence ne pas dépasser 1,4. Cette viscosité inhérente est mesurée à 25°C à partir d'une solution à 0,5 % en poids par volume dans la N-méthylpyrrolidone. On utilise de préférence des polymères dont la viscosité inhérente est comprise entre 0,8 et 1,2.

Les solutions de polyamides-imides sulfonés utilisables dans le procédé selon l'invention doivent généralement présenter une viscosité de 150 à 3 000 poises à 25°C (mesurée au moyen d'un viscosimètre DRAGE en utilisant la vitesse II et le mobile 47,2). Il est toutefois préférable d'utiliser des solutions de viscosités ne dépassant pas 1 500 poises.

La solution à filer peut présenter une concentration en polymère comprise entre 10 et 30 % et de préférence comprise entre 15 et 25 % et peut contenir divers adjuvants tels que pigments, matifiants etc...

La température de la solution à l'extrudage peut varier dans de grandes limites selon la viscosité de la solution à filer. Par exemple une solution présentant une faible viscosité peut facilement être extrudée à température ordinaire, tandis qu'il est préférable d'extruder à chaud par exemple à 120°C ou même plus, une solution de viscosité élevée pour éviter d'utiliser de trop grandes pressions à la filière.

Le bain coagulant utilisé dans le procédé selon l'invention est une solution aqueuse contenant 30 à 75 % en poids de N-méthylpyrrolidone quoique l'on ait souvent avantage à utiliser un bain contenant plus de 50 % en poids de N-méthylpyrrolidone pour obtenir des filaments de meilleure étirabilité, donc de meilleures propriétés finales.

La longueur du bain coagulant peut varier dans de grandes limites en fonction de sa concentration en N-méthylpyrrolidone. C'est ainsi que 10 cm de bain peuvent suffire pour obtenir une bonne coagulation avec un bain contenant moins de 50 % de N-méthylpyrrolidone, tandis que l'on a avantage à utiliser des longueurs supérieures à 40 cm lorsque la concentration du bain coagulant dépasse 65 % en solvant. En outre, il est généralement préférable d'augmenter ces longueurs lorsque l'on file un nombre de brins élevé par une même filière.

Les filaments ainsi obtenus sont alors étirés, de préférence dans l'air, à un taux d'au moins 1,5 X, par exemple entre 1,7 et 2 et même plus; les filaments obtenus sont d'autant plus brillants que ce taux d'étirage est plus élevé. L'étirabilité des fils étant d'autant meilleure que la teneur en N-méthylpyrrolidone du bain coagulant est plus élevée, on a intérêt à utiliser des concentrations en N-méthylpyrrolidone dans le bain coagulant assez fortes et des taux d'étirage élevés pour obtenir des filaments plus brillants pour un taux donné d'enchaînements (B)

.../....

du polymère. Toutefois lorsque le taux d'enchaînements (B) du polymère croît, la brillance des filaments croît également sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un taux d'étirage très élevé.

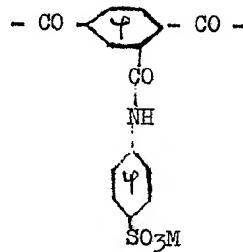
Le taux d'enchaînements (B) du polymère doit être au moins 3 % par rapport au nombre total d'enchaînements A, B et C et de préférence compris entre 3 et 10 %. Il peut également dépasser 10 % si on le désire quoique l'on n'ait généralement pas intérêt à utiliser un taux trop élevé pour des raisons économiques. Le taux d'enchaînements (B) du polymère nécessaire pour obtenir de bons résultats, varie en particulier avec le titre des filaments que l'on désire obtenir. C'est ainsi qu'un taux de 4 % peut suffire pour des filaments assez fins, par exemple de titre inférieur à 10 dtex à la sortie de l'étirage dans l'air tandis qu'un taux d'environ 7 % pourrait être nécessaire pour des filaments plus gros par exemple d'un titre voisin de 40 dtex.

Après étirage dans l'air, les filaments sont lavés par des moyens connus pour les débarrasser de la N-méthylpyrrolidone. Ce lavage peut être effectué par exemple dans des bacs successifs dans lesquels de l'eau circule à contre-courant ou sur des rouleaux laveurs ou par tout autre moyen. Les filaments lavés sont alors séchés par des moyens connus.

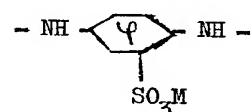
Si on le désire, on peut faire subir aux filaments lavés un nouvel étirage après séchage, pour améliorer leurs qualités mécaniques et en particulier leur tenacité, ce qui peut être intéressant pour certains emplois.

Les filaments ainsi obtenus sont très brillants alors que, par filature humide de polyamides-imides sans respecter toutes les conditions du procédé selon la présente invention c'est à dire à partir de polymères ne contenant pas ou pas suffisamment d'enchaînements (B) et/ou par filature avec des bains coagulants de composition différente et/ou des taux d'étirage différents de ceux du procédé de l'invention, on obtient des filaments très poreux et très mats.

Il est de plus très surprenant de constater que l'introduction de motifs - CO -  CO - dans la chaîne de polymère conjointement aux autres caractéristiques de la présente invention conduit à des filaments brillants, alors que l'introduction d'autres motifs sulfonés de formules voisines tels que :



ou



.../....

(dont l'introduction dans les chaînes de polyamides aromatiques était connue par le brevet français 1 548 029), toujours conjointement aux autres caractéristiques de la présente invention, conduit à des filaments mats et poreux.

Les filaments obtenus selon la présente invention ont, en outre, de bonnes propriétés physiques et résistent très bien à l'exposition à des températures élevées. Il ont une bonne affinité pour les colorants basiques.

Les exemples suivants dans lesquels les parties et pourcentages, sauf indication contraire, sont exprimés en poids, sont donnés à titre indicatif et non limitatif pour illustrer l'invention. La viscosité des solutions est mesurée au moyen d'un viscosimètre DRAGE en utilisant la vitesse II et le mobile 47,2. La viscosité inhérente est mesurée à 25°C à partir d'une solution à 0,5 % en poids par volume de N-méthylpyrrolidone.

Exemple 1

On prépare une solution à 21,3 % dans la N-méthylpyrrolidone d'un polyamide-imide sulfoné par réaction de :

|   |                     |
|---|---------------------|
| - diisocyanatodiphénylméthane               | 25 parties en moles |
| - anhydride trimellique                     | 24,25 " " "         |
| - dicarboxy-3,5 benzène sulfonate de sodium | 0,75 " " "          |

dans la N-méthylpyrrolidone déshydratée.

La viscosité à 25°C de la solution obtenue est de 2 834 poises et la viscosité inhérente du polymère, de 1,25.

La solution est extrudée à la vitesse de 10 m/mn à travers une filière présentant 600 orifices de 0,06 mm de diamètre, dans un bain coagulant contenant 60 % de N-méthylpyrrolidone et 40 % d'eau. Après un trajet de 20 cm dans ce bain, le fil en sort, à l'état de gel, et il est étiré dans l'air à température ordinaire à un taux de 1,5 X. Puis il est lavé à l'eau pour éliminer le solvant et séché sur deux rouleaux sécheurs respectivement à 40 et à 150°C.

Le fil obtenu est très brillant. Il présente un titre de 2 400 dtex, une ténacité à sec de 16 g/tex et un allongement à sec de 24 %.

A titre de comparaison, on file de la même manière une solution à 21 % d'un polyamide-imide obtenu par réaction de 25 parties en moles de diisocyanatodiphénylméthane et de 25 parties en moles d'anhydride trimellique dans la N-méthylpyrrolidone.

Le fil obtenu est mat, crevassé et présente un toucher râche.

Exemple 2

On prépare une solution à 17,3 % dans la N-méthylpyrrolidone d'un copolyamide-imide sulfoné par réaction de :

.../....

|   |                      |
|---|----------------------|
| - diisocyanatodiphénylméthane               | 100 parties en moles |
| - anhydride trimellique                     | 80 " " "             |
| - acide téréphthalique                      | 3 " " "              |
| - dicarboxy-3,5 benzène sulfonate de sodium | 17 " " "             |

5 dans la N-méthylpyrrolidone déshydratée, puis on ajuste la concentration par une nouvelle addition de ce solvant à la fin de la réaction.

On obtient une solution d'une viscosité à 25 °C de 180 poises et le polymère présente une viscosité inhérente de 1,65.

La solution est extrudée à la vitesse de 10 m/mn à travers une filière présentant 64 orifices de 0,05 mm de diamètre, dans un bain coagulant contenant 30 % de N-méthylpyrrolidone et 70 % d'eau, la longueur du trajet du fil dans ce bain étant de 20 cm. A la sortie de ce bain, le fil, à l'état de gel, est étiré dans l'air à température ordinaire à un taux de 1,5 X. Puis il est lavé à l'eau pour éliminer le solvant et séché sur un rouleau à 60°C.

15 Le fil obtenu est très brillant. Il présente un titre de 260 dtex/64 brins, une ténacité à sec de 9 g/tex et un allongement à sec de 13 %.

On lui fait subir ensuite un nouvel étirage à 380°C à un taux de 6,9 X. Il présente alors une ténacité à sec de 33 g/tex et un allongement à sec de 14 %.

Exemple 3

20 On prépare une solution à 20,3 % dans la N-méthylpyrrolidone d'un copolyamide-imide sulfoné par réaction de :

|  |                      |
|--|----------------------|
| - diisocyanatodiphénylméthane                  | 200 parties en moles |
| - anhydride trimellique                        | 153,5 " " "          |
| - acide téréphthalique                         | 38,5 " " "           |
| - dicarboxy-3,5 benzène sulfonate de potassium | 8 " " "              |

25 dans la N-méthylpyrrolidone déshydratée.

La viscosité à 25°C de la solution obtenue est de 458 poises et la viscosité inhérente du polymère de 1,00.

La solution est extrudée à la vitesse de 10 m/mn à travers une filière présentant 200 orifices de 0,055 mm de diamètre dans le même bain coagulant qu'à l'exemple 1. Le fil, à l'état de gel, est étiré à un taux de 2 X. Puis lavé à l'eau et enfin séché sur deux rouleaux respectivement à 40 et 150°C.

Le fil obtenu est très brillant. Il présente un titre de 800 dtex/200 brins, une ténacité à sec de 17 g/tex et un allongement à sec de 20 %.

35 Après nouvel étirage à 400°C au taux de 3,1 X, le fil présente un titre de 278 dtex/200 brins, une ténacité à sec de 33 g/tex et un allongement à sec de 9 %

Exemple 4

On prépare une solution à 20,2 % d'un copolyamide-imide sulfoné par réaction de :

.../....

|   |   |                      |
|---|---|----------------------|
|   | - diisocyanatodiphénylméthane   | 200 parties en moles |
|   | - anhydride trimellique   | 153,5 " " "          |
|   | - acide téréphthalique  | 38,5 " " "           |
|   | - dicarboxy-3,5 benzène sulfonate de lithium  | 8 " " "              |
| 5 | dans la N-méthylpyrrolidone déshydratée et ajustage de la concentration après réaction. |                      |

La viscosité à 25°C de la solution est de 542 poises et la viscosité inhérente du polymère de 1,08.

10 La solution est extrudée de la même manière qu'à l'exemple 3 et le fil est ensuite surétiré dans les mêmes conditions.

Le fil obtenu est très brillant et présente un titre de 282 dtex/200 brins, une ténacité à sec de 36 g/tex et un allongement à sec de 9 %.

Exemple 5

|    |   |                     |
|----|---|---------------------|
| 15 | On prépare une solution à 19,4 % d'un polyamide-imide sulfoné par réaction de |                     |
|    | - diisocyanatodiphénylméthane   | 75 parties en moles |
|    | - anhydride trimellique   | 57,6 " " "          |
|    | - acide téréphthalique  | 14,4 " " "          |
|    | - dicarboxy-3,5 benzène sulfonate de sodium                                   | 3 " " "             |

dans la N-méthylpyrrolidone déshydratée, puis ajustage de la concentration.

20 La viscosité à 25°C de la solution obtenue est de 413 poises et la viscosité inhérente du polymère de 1,20.

La solution est extrudée à la vitesse de 10 m/mm à travers une filière de 15 000 orifices de 0,08 mm de diamètre dans un bain coagulant contenant 65 % de N-méthylpyrrolidone et de 35 % d'eau, le trajet du câble dans ce bain étant de 80 cm.

25 À la sortie de ce bain, le câble, à l'état de gel, est étiré dans l'air à température ordinaire à un taux de 1,75 X. Puis il est lavé à l'eau à contre-courant dans des bacs de lavage successifs et il est déposé sans tension sur le tapis roulant perforé d'un séchoir ventilé dont la température sèche varie de 70 à 105°C d'un bout à l'autre du séchoir.

30 Le câble obtenu est très brillant. Il présente un titre de 45 000 dtex/15 000 brins, une ténacité à sec de 12 g/tex et un allongement à sec de 12 %. Il peut être surétiré dans un four à 400°C à un taux de 2 X. Il présente alors un titre de 22 600 tex, une ténacité à sec de 29 g/tex, et un allongement à sec de 13 %.

Exemple 6

35 On prépare une solution à 12, 9 % d'un copolyamide-imide sulfoné par réaction de :

|  |                             |                     |
|--|-----------------------------|---------------------|
|  | - diisocyanatodiphényléther | 35 parties en moles |
|  | - anhydride trimellique     | 25,55 " " "         |

.../....

- acide téraphthalique 7 parties en moles
- dicarboxy-3,5 benzène sulfonate de sodium 2,45 " " "

dans la N-méthylpyrrolidone déshydratée.

La viscosité à 25°C de la solution obtenue est de 720 poises et la viscosité inhérente du polymère de 1,81.

La solution est extrudée à la vitesse de 10 m/mm à travers une filière présentant 200 orifices de 0,055 mm de diamètre dans un bain coagulant contenant 50 % de N-méthylpyrrolidone et de 50% d'eau, le trajet du fil dans ce bain étant de 20 cm. Le fil, à l'état de gel, est étiré à un taux de 1,8 X dans l'air à température ordinaire puis lavé et séché sur deux rouleaux dont les températures respectives sont de 40 et 150°C.

Le fil obtenu est très brillant. Il présente un titre de 800 dtex/200 brins, une ténacité à sec de 19 g/tex et un allongement à sec de 12 %.

Après surétirage à 400°C à un taux de 2,6 X, il présente une ténacité à sec de 40 g/tex et un allongement à sec de 5 %.

### Exemple 7

On prépare une solution de copolyamide-imide sulfoné par réaction dans la N-méthylpyrrolidone anhydride de :

|    |                               |     |                  |
|----|-------------------------------|-----|------------------|
| 20 | - diisocyanatodiphénylméthane | 200 | parties en moles |
|    | - anhydride trimellique       | 157 | " " "            |
|    | - acide téréphthalique        | 38  | " " "            |

La solution obtenue présente une concentration de 19,6 % et une viscosité à 25°C de 1 500 poises. Elle est diluée pour ramener sa concentration à 17 % et sa viscosité tombe à 300 poises. La viscosité inhérente du polymère est de 1,43.

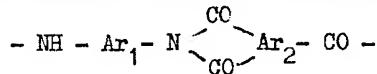
La solution est extrudée à la vitesse de 10 m/mm à travers une filière présentant 64 orifices de 0,05 mm de diamètre dans un bain coagulant contenant 60 % de N-méthylpyrrolidone et 40 % d'eau, le trajet du fil dans le bain étant de 20 cm. Puis le fil, à l'état de gel, est étiré à un taux de 2 X dans l'air, lavé à l'eau et séché sur un rouleau à 50°C. Le fil obtenu est brillant et soyeux, très doux au toucher. Il présente un titre de 280 dtex/64 brins, une ténacité à sec de 17 g/tex et un allongement à sec de 30 %. Il est ensuite surétiré à un taux de 2,3 X à 340°C. Son titre est alors de 120 dtex, sa ténacité à sec de 39 g/tex et son allongement à sec de 12 %.

REVENDICATIONS

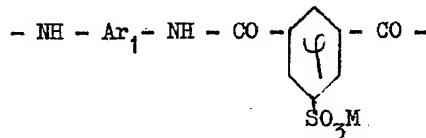
1 - Procédé d'obtention de fibres thermostables brillantes en polyamides-imides caractérisé en ce que, -a) on extrude une solution dans la N-méthylpyrrolidone d'un polymère comportant :

- des enchaînements amide-imide (A) de formule :

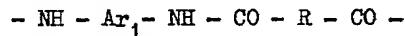
5



- des enchaînements amide (B) de formule :



- et éventuellement des enchaînements amide (C) de formule :



10 dans lesquelles :

$\text{Ar}_1$  représente un radical aromatique divalent, éventuellement avec une faible proportion de radicaux aliphatiques ou cycloaliphatiques.

$\text{Ar}_2$  représente un radical aromatique trivalent.

15 R représente un radical divalent, aromatique, aliphatique, cycloaliphatique ou aryl-aliphatique et

M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux

20 - les enchaînements (B) représentant au moins 3 % du nombre total des enchaînements A, B et C, dans un bain coagulant aqueux contenant 30 à 75 % en poids de N-méthylpyrrolidone, -b) on étire dans l'air à un taux d'au moins 1,5 X les filaments ainsi obtenus, -c) on les lave pour éliminer la N-méthylpyrrolidone, -d) et on les sèche par des moyens communs.

25 2- Procédé selon 1, dans lequel les polyamides-imides sulfonés présentent une viscosité inhérente supérieure à 0,5.

3- Procédé selon 1 à 2, dans lequel le taux d'enchaînements (B) du polymère est compris entre 3 et 10 % du nombre total des enchaînements A, B et C.

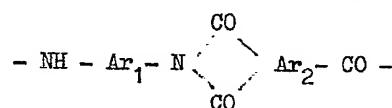
4- Procédé selon 1 à 3, dans lequel le bain coagulant contient plus de 50 % en poids de N-méthylpyrrolidone.

5 - Procédé selon 1 à 4, dans lequel on soumet les filaments à un étirage supplémentaire à température élevée.

.../....

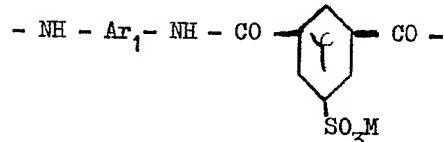
6 - Fibres brillantes thermostables constituées par un polymère comportant :

- des enchaînements amide-imide (A) de formule :

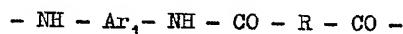


- des enchaînements amide (B) de formule :

5



- et éventuellement des enchaînements amide (C) de formule :



dans lesquelles :

10  $\text{Ar}_1$  représente un radical aromatique divalent, éventuellement avec une faible portion de radicaux aliphatiques ou cycloaliphatiques

$\text{Ar}_2$  représente un radical aromatique trivalent

R représente un radical divalent, aromatique, aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique et

M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux.

15 - les enchaînements (B) représentant au moins 3 % du nombre total des enchaînements A, B et C.